

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-031991

(43)Date of publication of application : 03.02.1998

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

(21)Application number : 08-203257

(71)Applicant : NIPPON MUKI CO LTD

(22)Date of filing : 12.07.1996

(72)Inventor : HIRASHIMA TAKASHI
SATO EIKICHI
IMOTO HARUJI

(54) STORAGE BATTERY SEPARATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a storage battery separator having a small electric resistance without losing the mechanical strength by blending an inorganic powder within a specified weight ratio range to a polyolefin resin having a specified weight average molecular weight.

SOLUTION: This storage battery separator is formed of a polyolefin resin such as polyethylene having a weight average molecular weight of 2 millions or more, and an inorganic powder such as silica, alumina or the like blended thereto in a weight ratio of 1/1.9-1/2.9, preferably 1/2.5-1/2.7. Thus, a separator capable of ensuring a low electric resistance which was previously nonexistent and having an excellent tensile strength can be provided. It can be made excellent in oxidation resistance by blending 5-30wt.% of mineral oil thereto, and also made excellent in weather resistance by blending 0.5-5.0wt.% of a phenol resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-31991

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16			H 0 1 M 2/16	M

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-203257	(71) 出願人	000232760 日本無機株式会社 東京都中央区日本橋本町二丁目6番3号
(22) 出願日	平成8年(1996) 7月12日	(72) 発明者	平島 敬 岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会 社垂井工場内
		(72) 発明者	佐藤 英吉 岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会 社垂井工場内
		(72) 発明者	井本 春二 岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会 社垂井工場内
		(74) 代理人	弁理士 清水 善▲廣▼ (外1名)

(54) 【発明の名称】 蓄電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】 蓄電池用セパレータの機械的強度を損なうことなく、電気抵抗が小さな蓄電池用セパレータを提供する事を目的とする。

【解決手段】 重量平均分子量200万以上のポリオレフィン系樹脂に対して無機粉体を重量比で1/1.9～1/2.9の割合で配合したことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重量平均分子量 200 万以上のポリオレフィン系樹脂に対して無機粉体を重量比で 1/1.9~1/2.9 の割合で配合したことを特徴とする蓄電池用セパレータ。

【請求項 2】 重量平均分子量 200 万以上のポリオレフィン系樹脂に対して無機粉体を重量比で 1/2.5~1/2.7 の割合で配合したことを特徴とする蓄電池用セパレータ。

【請求項 3】 鉱物オイルを 5~30 重量%含んだことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の蓄電池用セパレータ。

【請求項 4】 フェノール樹脂を 0.5~5.0 重量%含んだことを特徴とする請求項 3 記載の蓄電池用セパレータ。

【請求項 5】 前記ポリオレフィン系樹脂はポリエチレンであり、前記無機粉体はシリカであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の蓄電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィン系樹脂製の蓄電池用セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、この種の蓄電池用セパレータとしては、例えば、特公昭 58-19689 号、特公昭 58-32171 号、或いは、特公昭 58-51389 号等において、重量平均分子量 60 万未満のポリオレフィン系樹脂を用いることで、電気抵抗を小さくし、引張強度、伸びを向上せしめたものが開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】電池の小型化、高性能化、長寿命化等の要求から、蓄電池用セパレータの低電気抵抗化が求められている。低電気抵抗化の有効な手段として、ポリオレフィン系樹脂、無機粉体組成物を基材とした蓄電池用セパレータの場合には、無機粉体の割合を多くし、空隙率を大きくすることが挙げられる。しかし、無機粉体の割合を多くし電気抵抗を低下させると、蓄電池用セパレータの機械的強度が低下することから、電池寿命が短くなり、実用的でない。また、重量平均分子量 60 万未満のポリオレフィン系樹脂では、蓄電池用セパレータとしての十分な強度をもたらすことができず、電池寿命にも問題がある。本発明は、蓄電池用セパレータの機械的強度を損なうことなく、電気抵抗が小さな蓄電池用セパレータを提供する事を目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明は、前記従来技術の不都合を解消し、機械的強度を損なうことなく電気抵抗の低いセパレータを提供することを目的とする。即ち、本発明の鉛蓄電池用セパレータは、重量平均

分子量 200 万以上のポリオレフィン系樹脂に対して無機粉体を重量比で 1/1.9~1/2.9 の割合で配合したことを特徴とする。また、請求項 2 記載の蓄電池用セパレータは、重量平均分子量 200 万以上のポリオレフィン系樹脂に対して無機粉体を重量比で 1/2.5~1/2.7 の割合で配合したことを特徴とする。また、請求項 3 記載の蓄電池用セパレータは、請求項 1 または 2 記載の蓄電池用セパレータにおいて、鉱物オイルを 5~30 重量%含んだことを特徴とする。また、請求項 4 記載の蓄電池用セパレータは、請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の蓄電池用セパレータにおいて、フェノール樹脂を 0.5~5.0 重量%含んだことを特徴とする。また、請求項 5 記載の蓄電池用セパレータは、請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の蓄電池用セパレータにおいて、前記ポリオレフィン系樹脂がポリエチレンで、前記無機粉体はシリカであることを特徴とする。

【0005】前記蓄電池用セパレータは、上記のように、重量平均分子量 200 万以上のポリオレフィン系樹脂を用い、このポリオレフィン系樹脂に対して無機粉体を重量比で 1/1.9~1/2.9、好ましくは、1/2.5~1/2.7 の割合で配合させることにより、従来にない低い電気抵抗が確保され、且つ、優れた引張強度を有する蓄電池用セパレータが得られる。また、鉱物オイルを 5~30 重量%の配合とすることで耐酸化性にも優れたものとなり、フェノール樹脂を 0.5~5.0 重量%の配合とすることで、耐候性にも優れたものとなる。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の蓄電池用セパレータを製造するための混合物の主配合原料は、ポリオレフィン系樹脂と無機粉体と鉱物オイルの三者である。また、この他に特性向上のためのフェノール樹脂を用いることもできる。

【0007】前記ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン及びこれらの共重合物或いはこれらの混合物等が使用され、その重量平均分子量は 200 万以上のものを用いることが必要である。

【0008】前記無機粉体としては、珪酸、珪酸カルシウム、アルミナ、炭酸カルシウム、カオリンクレイ、タルク、珪藻土、ガラス繊維粉等の一種又は二種以上が使用される。

【0009】前記鉱物オイルとしては、主としてパラフィン系オイルが使用されるが、これに限定されない。該鉱物オイルは、オレフィン系樹脂、無機粉体及び鉱物オイルの三者の混合物に対して、一般に 30~70 重量%添加され、混合物のシート成形用の可塑剤として、或いは、有機溶剤により溶出された後の微多孔性シート成形用の微孔形成剤として、更には、後記するように、微多孔性シート中に 5~30 重量%残留せしめてそのシート

の内外表面を被覆して耐酸化性付与剤として役立つ。該蓄電池用セパレータ全体の重量に対して、該鉍物オイルの含有量が約5重量%未満では、該微多孔性シートに十分な耐酸化性強度を付与せしめることができず、約30重量%を越える場合には、電気抵抗が増大し、また、希硫酸電解液中へのオイルの溶出による電槽内の汚染をもたらす。

【0010】前記フェノール樹脂としては、有機溶媒に不溶であり、ノボラックタイプまたはレゾールタイプのも、またはエポキシ樹脂変成フェノール樹脂等から選んだものが使用される。その添加量は、該フェノール樹脂とポリオレフィン系樹脂と無機粉体と混合物オイルの四者の混合物に対して0.5～5.0重量%含有させるのが好ましい。これは、フェノール樹脂が0.5重量%未満であれば、フェノールの添加効果、即ち、耐候性に優れる効果が得られず、また、5.0重量%を越えると、電気抵抗が高くなり高温における耐酸化性、引張強度の劣化が速く、而もフェノール樹脂の使用量が比較的多く、不経済である不都合をもたらす。

【0011】本発明の蓄電池用セパレータを製造するには、ポリオレフィン系樹脂と無機粉体と鉍物オイルの三者またはこれにフェノール樹脂を加えた四者の混合物を押出成形機により押出、成形ロールにより加圧して、所*

*定の厚さの肉薄のシート状に成形し、その成形シートを有機溶剤に浸漬して、含有する鉍物オイルの一部を除去して引き上げ、加熱乾燥し、かくして、微多孔性シート中に鉍物オイルが約5～30重量%含有した蓄電池用セパレータが得られる。

【0012】

【実施例】次に、本発明蓄電池用セパレータの実施例を比較例と共に具体的な実験例により説明する。

実験例1

10 オレフィン系樹脂として下記表2及び3に示される各種重量平均分子量の高密度ポリエチレン粉末樹脂と、無機粉体として平均粒径5 μ mのシリカ粉末と、鉍物オイルとしてパラフィン系オイルとを下記表1に示す各種配合割合で配合し、この配合物をヘンシェルミキサーで混合し、このようにして得られた混合物を2軸押出機で押出成形し、厚さ0.25mmのシートを作成した。次いで、そのそれぞれのシートをトリクロロエチレン中に浸漬し、パラフィン系オイルの一部を抽出して下記表2及び表3に示す残油量とした微多孔性シートからなる試料No. 1～13の蓄電池用セパレータを作成した。

【0013】

【表1】

No	PE／シリカ	PE樹脂 wt %	シリカ粉体 wt %	鉍物オイル wt %
A	1／1.9	29.3	70.7	15
B	1／2.6	27.8	72.2	0
C		26.4	68.6	5
D		23.6	61.4	15
E		19.4	50.6	30
F	1／3.0	21.3	63.7	15

【0014】次に、前記試料No. 1～13の蓄電池用セパレータにつき、電気抵抗、引張強度、耐酸化性の諸特性を試験し、その結果を下記表2、表3に示した。

【0015】

【表2】

No.	組成No.	PE/シリカ (注1)	PE分子量 (注2)	鉱物オイル含有量 (注3)	電気抵抗 (注4)	引張強度 (注5)	耐酸化性 (注6)	効果 (注7)
1	A	1/1.9	150万	15	0.0010	1.2	219	×
2	D	1/2.6	150万	15	0.0007	1.0	36	×
3	F	1/3.0	150万	15	0.0005	0.4	8	×
4	A	1/1.9	240万	15	0.0012	2.0	262	○
5	D	1/2.6	240万	15	0.0008	1.5	258	○
6	F	1/3.0	240万	15	0.0006	1.2	210	○
7	D	1/2.6	200万	15	0.0007	1.3	220	○
8	D	1/2.6	560万	15	0.0009	2.0	306	○
9	D	1/2.6	730万	15	0.0009	2.3	458	○

注1) 微多孔性シート中のPEとシリカの比率

注2) 微多孔性シート中に配合したPE樹脂の重量平均分子量

注3) 微多孔性シート中の鉱物オイル含有量 (wt%)

注4) $\Omega \cdot 100 \text{ cm}^2 / \text{枚}$

注5) MD (シートの流れ方向 kgf / mm^2)

注6) 110℃にて比重1.6の硫酸中に30日間浸漬した後のCD (シート幅方向) の伸び (%)

注7) ○: 効果あり (電気抵抗 $0.0015 \Omega \cdot 100 \text{ cm}^2 / \text{枚}$ 未満、引張強度 $1.3 \text{ kgf} / \text{mm}^2$ 以上、耐酸化性200%以上を満足する)

×: 効果なし (上記諸特性の全ては満足しない)

【0016】

【表3】

No.	組成No.	PE/シリカ (注1)	PE分子量 (注2)	鉱物オイル含有量 (注3)	電気抵抗 (注4)	引張強度 (注5)	耐酸化性 (注6)	効果 (注7)
10	B	1/2.6	240万	0	0.0004	1.2	60	×
11	C	1/2.6	240万	5	0.0004	1.3	100	○
12	D	1/2.6	240万	15	0.0008	1.5	258	○
13	E	1/2.6	240万	30	0.0014	1.7	290	○

注1) 微多孔性シート中のPEとシリカの比率

注2) 微多孔性シート中に配合したPE樹脂の重量平均分子量

注3) 微多孔性シート中の鉱物オイル含有量 (wt%)

注4) $\Omega \cdot 100 \text{ cm}^2 / \text{枚}$

注5) MD (シートの流れ方向 kgf / mm^2)

注6) 110℃にて比重1.6の硫酸中に30日間浸漬した後のCD (シート幅方向) の伸び (%)

注7) ○: 効果あり (電気抵抗 $0.0015 \Omega \cdot 100 \text{ cm}^2 / \text{枚}$ 未満、引張強度 $1.3 \text{ kgf} / \text{mm}^2$ 以上、耐酸化性200%以上を満足する)

×: 効果なし (上記諸特性の全ては満足しない)

【0017】表2から明らかとなり、重量平均分子量200万以上のポリオレフィン系樹脂を用い、このポリオレフィン系樹脂に対して無機粉体を重量比で1/1.9~1/2.9、好ましくは、1/2.5~1/2.7の割合で配合させることにより、従来にない低い電気抵抗が確保され、且つ、優れた引張強度を有する蓄電池用セパレータが得られた。また、表3より、鉱物オイルの残留量を5~30重量%の配合とすることで耐酸化性にも優れたものとなった。

【0018】実験例2

オレフィン系樹脂として重量平均分子量200万の高密度ポリエチレン粉末樹脂と、無機粉体として平均粒径5

μm のシリカ粉末と、鉱物オイルとしてパラフィン系オイルと、ノボラックタイプのフェノール樹脂とを下記表4に示す各種配合割合で配合し、この配合物をヘンシェルミキサーで混合し、このようにして得られた混合物を二軸押出機で押出成形し、厚さ0.25mmのシートを作成した。次いで、そのそれぞれのシートをトリクロロエチレン中に浸漬し、パラフィン系オイルの一部を抽出して下記表5に示す残留量とした微多孔性シートからなる試料No. 14~19の蓄電池用セパレータを作成した。

【0019】

【表4】

No	PE/シリカ	PE樹脂 wt %	シリカ粉体 wt %	鉱物オイル wt %	フェノール樹脂 wt %
G	1/2.6	23.6	61.4	15	0.0
H		23.5	61.0	15	0.5
I		23.3	60.7	15	1.0
J		23.1	59.9	15	2.0
K		22.2	57.8	15	5.0
L		20.8	54.2	15	10.0

【0020】次に、前記試料No. 14～19の蓄電池用セパレータにつき、電気抵抗、引張強度、耐酸化性、耐候性の諸特性を試験し、その結果を下記表5に示した。

【0021】

【表5】

20

30

40

No.	組成No.	PE/シリカ (注1)	PE分子重 (注2)	鉱物オイル含有量 (注3)	フェノール樹脂量 (注4)	電気抵抗 (注5)	引張強度 (注6)	耐酸化性 (注7)	耐候性 (注8)	効果 (注9)
14	G	1/2.6	240万	15	0.0	0.0007	1.6	230	0	×
15	H	1/2.6	240万	15	0.5	0.0008	1.5	260	70	○
16	I	1/2.6	240万	15	1.0	0.0008	1.5	258	130	○
17	J	1/2.6	240万	15	2.0	0.0011	1.4	265	180	○
18	K	1/2.6	240万	15	5.0	0.0012	1.6	250	150	○
19	L	1/2.6	240万	15	10.0	0.0016	1.5	230	140	×

注1) 微多孔性シート中のPEとシリカの比率

注2) 微多孔性シート中に配合したPE樹脂の重量平均分子量

注3) 微多孔性シート中の鉱物オイル含有量 (wt %)

注4) 微多孔性シート中のフェノール樹脂含有量 (wt %)

注5) $\Omega \cdot 100 \text{ cm}^2 / \text{枚}$

注6) MD (シートの流れ方向 kgf / mm^2)

注7) 110℃にて比重1.6の硫酸中に30日間浸漬した後のCD (シート幅方向)の伸び (%)

注8) 65℃、湿度80%の環境下で5日間紫外線を照射した後のCDの伸び (%)

注9) ○ : 効果あり (電気抵抗 $0.0015 \Omega \cdot 100 \text{ cm}^2 / \text{枚}$ 未満、引張強度 $1.3 \text{ kgf} / \text{mm}^2$ 以上、耐酸化性200%以上を満足する)

× : 効果なし (上記諸特性の全ては満足しない)

【0022】表5から明らかとなっており、フェノール樹脂を0.5～5.0重量%の配合とすることで、耐候性にも優れたものとなることが確認できた。

50 【0023】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明によれば、前記蓄電池用セパレータは、上記のように、重量平均分子量200万以上のポリオレフィン系樹脂を用い、このポリオレフィン系樹脂に対して無機粉体を重量比で1/1.9～1/2.9、好ましくは、1/2.5～1/2.7の割合で配合させることにより、従来にない低い

電気抵抗が確保され、且つ、優れた引張強度を有する蓄電池用セパレータが得られる。また、鉱物オイルを5～30重量%の配合とすることで耐酸化性にも優れたものとなり、フェノール樹脂を0.5～5.0重量%の配合とすることで、耐候性にも優れたものとなる。